

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-095808

(43)Date of publication of application : 04.04.2000

(51)Int.Cl.

C08F 4/64

C08F 10/06

(21)Application number : 11-204645

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1999

(72)Inventor : KANZAWA MITSUGI  
MACHIDA SHUJI  
TATSUMI FUMIO

(30)Priority

Priority number : 10210104 Priority date : 24.07.1998 Priority country : JP

**(54) PRODUCTION OF PROPYLENE-BASED POLYMER****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To inexpensively and efficiently produce a polypropylene-based polymer having high melt strain, excellent in moldability and processability and especially suitable for molding of sheet, etc., by (co)polymerizing propylene in the presence of a specific catalyst system.

**SOLUTION:** Propylene is homopolymerized or copolymerized with a monomer selected from ethylene and a 4-20C  $\alpha$ -olefin in the presence of a polymerization catalyst comprising (A) two or more kinds of compounds selected compounds of the group IV of the periodic table having indenyl skeleton and (B) a compound selected from (i) an aluminumoxy compound and (ii) an ionic compound capable of converting to a cation by reacting with the component A to provide the objective polymer in which melt strain MS (g) at 230°C and intrinsic viscosity  $[\eta]$  (dl/g) at 135°C in tetralin satisfy the formula:  $\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$  and  $[\eta]$  is 0.1-15 dl/g. A combination, etc., of Hoechst type zirconium complex with Hoechst type hafnium complex is preferable as the component A.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-95808

(P2000-95808A)

(43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 0 8 F 4/84  
10/06C 0 8 F 4/84  
10/06

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-204645

(22) 出願日 平成11年7月19日(1999.7.19)

(31) 優先権主張番号 特願平10-210104

(32) 優先日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 神澤 貢

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 町田 修司

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 栗 富美男

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 プロピレン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熔融強度が高く、成形加工性に優れ、特に大型ブロー成形や厚物発泡体などの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 特定のメタロセン系重合触媒の存在下、\*  
10 g MS  $\geq 3.17 \times 10$  g [  $\eta$  ] - 0.68 (I)

の関係を満たし、かつ極限粘度 [  $\eta$  ] が、0.1 ~ 15.0 デ

\*プロピレンを単重合またはエチレン及び炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマーと共重合させて、温度230℃において測定した熔融強度MS (g) とテトラリン溶液中、温度135℃において測定した極限粘度 [  $\eta$  ] (デシリットル/g) とが、式 (I)

(I)

デシリットル/gのプロピレン系重合体を製造する。

(2)

特開2000-95808

1

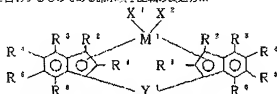
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) インデニル骨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなる重合触媒の存在下、プロピレンを単

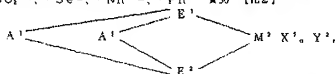
$$10gMS \geq 3.17 \times 10g[\eta] - 0.68 \quad (1)$$

の関係を満たし、かつ溶媒粘度 $[\eta]$ が0.1~15.0デシリットル/gの範囲にあるプロピレン系重合体の製造方法。

【請求項2】 重合触媒が、さらに(C)有機アルミニウム化合物を含有するものである請求項1記載の製造方法



【式中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基又は炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示し、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^4$ と $R^5$ 及び $R^7$ と $R^8$ のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成しており、 $X^1$ 及び $X^2$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 $Y$ は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P$



【式中、 $M^1$ はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、 $E^1$ 及び $E^2$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$ 及び $A^2$ を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、 $X^1$ はσ結合性の配位子を示し、 $X^1$ が複数ある場合、複数の $X^1$ は同じでも異なってもよく、他の $X^1$ 、 $E^1$ 、 $E^2$ 又は $Y^1$ と架橋しているもよい、 $Y^1$ はルイス塩基を示し、 $Y^1$ が複数ある場合、複数の $Y^1$ は同じでも異なってもよく、他の $Y^1$ 、 $E^1$ 、 $E^2$ 又は $X^1$ と架橋しているもよく、 $A^1$ 及び $A^2$ は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20

2

\* 枝重合またはエチレン及び炭素数4~20のα-オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマーと共重させることを特徴とする。温度230℃において測定した溶媒粘度 $MS(g)$ とテトラリン溶液中、温度135℃において測定した重合粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)とが、式(1)

$$10gMS \geq 3.17 \times 10g[\eta] - 0.68 \quad (1)$$

※法。

【請求項3】 (A)成分の遷移金属化合物が (A-1)一般式(II)

... (II)

20★ $R^{11}-$ 、 $-P(O)R^{12}-$ 、 $-BR^{13}-$ 又は $-AlR^{14}-$ を示し、 $R^{11}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示す。 $M^1$ はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。}で表される遷移金属化合物、(A-2)上記一般式(I1)において、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^4$ と $R^5$ 及び $R^7$ と $R^8$ のいずれの組も環を形成していないインデニル骨格を有する遷移金属化合物及びそれぞれ対応する4、5、6、7-テトラヒドロインデニル骨格を有する遷移金属化合物、並びに(A-3)一般式(III)

【化2】

... (I1)

のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P(O)R^{13}-$ 、 $-BR^{14}-$ 又は $-AlR^{15}-$ を示し、 $R^{11}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。 $q$ は1~5の整数で( $M^1$ の原子価)-2を示し、 $r$ は1~3の整数を示す。}で表される遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 (A)成分の遷移金属化合物が、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びハフニウム化合物の中から選ばれた少なくとも二種の遷移金属が異なる化合物である請求項1、2又は3記載の製造方法。

(3)

特開2000-95868

3

【請求項5】 (A) 成分の遷移金属化合物が、ジルコニウム化合物1.0～9.9モル%を含むものである請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 重合触媒として、(A) 成分及び(B) 成分の少なくとも一種が担体に固定されてなる担持触媒を用いる請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項7】 ポリブレン系重合体のメルトインデックスが、0.005～1000g/10分であり、該重合体を形成するモノマーがポリブレン70～100モル%とエチレン及び炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマー0～30モル%とからなる請求項1又は2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリブレン系重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、溶融弾力が高く、成形加工性に優れ、特に大型ブロー成形、厚物発泡体、シートなどの成形に好適に用いられるポリブレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレンは、(1)剛性などの機械的強度が高く、そのバランスに優れる、(2)化学的に安定で、耐熱性に優れ、化学薬品などに侵されにくい、(3)高融点で耐熱性に優れる、などの特性を有することから、各種成形体、例えばシート、フィルム、射出成形体などとして、様々な分野において広く用いられている。しかしながら、このポリプロピレンの利用分野をさらに拡大するには、押出成形特性の改良が必要である。すなわち、ポリプロピレンは、溶融押出しの際、溶融弾力が小さいため、ドロウダウンが発生しやすく、大型ブロー成形体を製造するには限界があった。また、成形体の軽量化、断熱性、制振性などの要求が高まり、耐熱性を有するポリブレン発泡成形体が望まれているが、従来のポリプロピレンでは、溶融弾力が不足し、充分に満足しうる発泡成形体を得ることができないのが実状であった。

【0003】ところで、ポリプロピレンの溶融弾力を改良し、溶融加工性を向上させる方法としては、これまで、(1)溶融弾力の高い高分子量の高密度ポリエチレンを混合する方法(特開平6-55868号公報)、(2)クロム系触媒によって製造される溶融弾力の高い高密度ポリエチレンを混合する方法(特開平8-92438号公報)、(3)一般的な高圧ラジカル重合体により製造される低密度ポリエチレンを混合する方法、(4)一般的なポリプロピレンに光照射することにより溶融弾力を高める方法、(5)一般的なポリプロピレンに架橋剤や過酸化物の存在下、光照射することにより溶本

4

\* 溶融弾力を高める方法、(6)一般的ポリプロピレンにスチレンなどのラジカル重合性モノマーをグラフトする方法、(7)ポリブレンとポリエテンを共重合させる方法(特開平5-194778号公報)などが試みられている。

【0004】しかしながら、前記(1)～(3)の方法においては、溶融弾力を高める成分の弾性率、強度、耐熱性が不足するため、ポリプロピレン本来の特性が損なわれるのを免れない。また、前記(4)及び(5)の方法においては、副反応として起こる架橋反応を制御することが困難であって、ゲルの発生により外觀不良や機械特性に悪影響が生じる上、成形加工性を任意に制御することに限界があり、制御範囲が狭いという問題がある。さらに、前記(6)の方法においては、ポリプロピレンの化学的安定性が損なわれ、しかもスチレン系のグラフト体では耐熱リサイクル性に問題が生じ、また、前記(7)の方法においては、溶融弾力の改良効果が小さく、充分な効果が発揮されない上、ゲルの発生も懸念される。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、溶融弾力が高く、成形加工性に優れ、特にシート、大型ブロー成形体や厚物発泡体などの成形に好適に用いられるポリブレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の触媒系の存在下にポリブレンを単独重合又は他のオレフィン系モノマーと共重合させることにより、溶融弾力と樹脂粘度とが特定の関係にあり、かつ特定の樹脂粘度を有するポリブレン系重合体を得られ、その目的を達成しうることを発見した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A)インデニル骨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B)(B-1)アルミニウムオキシ化合物及び(B-2)上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるインピン化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、場合により用いられる(C)有機アルミニウム化合物とを含有してなる重合触媒の存在下、ポリブレンを単独重合またはエチレン及び炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマーと共重合させることを特徴とする、温度230℃において測定した溶融弾力MS(g)とテトラリン溶媒中、温度135℃において測定した樹脂粘度 $\eta$ (mPa・s)とが、式(1)

$$\log MS \geq 3.17 \times \log \eta - 0.68 \quad (1)$$

の関係を満たし、かつ樹脂粘度 $\eta$ が、0.1～15.0デシットル/gの範囲にあるポリブレン系重合体の製造

(4)

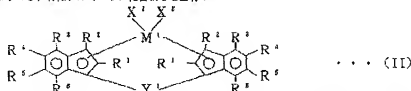
特開2000-95808

5

方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、重合触媒として、(A)インデニル骨格を有する周知遷移金属の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B)(B-1)アルミニウムオキセン化合物及び(B-2)上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換するイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、更に必要により(C)有機アルミニウム化合物とを含む



【0009】【式中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>とR<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>2'</sup>及びR<sup>3</sup>とR<sup>3'</sup>のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成しており、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Y<sup>1</sup>は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、硅素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Se-、-NR<sup>11</sup>-、-NR<sup>12</sup>-、-P(R<sup>11</sup>)-、-P(O)(R<sup>11</sup>)-、-BR<sup>13</sup>-又は-A1R<sup>14</sup>-を示し、R<sup>11</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示す。M'はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。】で表される遷移金属化合物である。

【0010】この遷移金属化合物は、BASf型錯体として知られている化合物である。前記一般式(II)において、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。このR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、たがいに同一であっても異なってもよく、また、隣接する基、すなわちR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成していることが必要である。このうち、立体規則性向上の点から、少なくともR<sup>1</sup>とR<sup>1'</sup>がたがいに結合して環を形成していることが好

ましい。このような環を形成したインデニル骨格を有する周知遷移金属の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種としては、例えば下記の(A-1)成分、(A-2)成分及び(A-3)成分の中から選ばれた少なくとも二種を好ましく挙げることができる。(A-1)成分、(A-2)成分は、一般式(II)【0008】【化3】

ましい。このような環を形成したインデニル基としては、例えば4,5-ベンゾインデニル基、α-アセナフトインデニル基及びその炭素数1～10のアルキル置換体などを挙げることができる。

【0011】また、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はたがいに同一であっても異なってもよい。一方Y<sup>1</sup>は二つの配位子を結合する二価の基であって、そのうちの炭素数1～20の二価の炭化水素基としては、例えばメチレン基、ジメチルメチレン基、1,2-エチレン基、ジメチル-1,2-エチレン基、1,4-シクロヘキセン基、1,2-シクロプロピレン基などのアルキレン基、ジフェニルメチレン基などのアリールアルキレン基などが挙げられ、炭素数1～20の二価のハロゲン含有炭化水素基としては、例えばクロロエチレン基、クロロメチレン基などが挙げられる。また、二価の硅素含有基としては、例えばメチルシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などが挙げられる。さらに、ゲルマニウム含有基、スズ含有基としては、上記硅素含有基において、硅素をゲルマニウム、スズに変換した基を挙げることができる。なお、Y<sup>1</sup>で結合されている二つの配位子は隣接している化合物を挙げることができる。具体例としては、rac-ジメチルシランジエチル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニ

【0012】この(A-1)成分の一般式(II)で表される遷移金属化合物としては、立体規則性向上の点からラセミ体であることが好ましく、例えば、特開平6-184179号公報、特開平6-345809号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。具体例としては、rac-ジメチルシランジエチル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニ

(5)

特開 2000-95808

7

8

ウムジクロリド、 $\text{rac-フェニルメチルシランジール}$   
 $\text{-ビス-1-(2-メチル-4,5-ペンゾインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-エタンジール}$   
 $\text{-ビス-1-(2-メチル-4,5-ペンゾインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ブタンジール}$   
 $\text{-ビス-1-(2-メチル-4,5-ペンゾインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシラ}$   
 $\text{ンジール-ビス-1-(4,5-ペンゾインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシラ}$   
 $\text{ンジール-ビス-1-(2-メチル-}\alpha\text{-メチル-}\alpha\text{-アセナ}$   
 $\text{フインデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-}$   
 $\text{フェニルメチルシランジール-ビス-1-(2-メチル}$   
 $\text{-}\alpha\text{-アセナフインデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリ}$   
 $\text{ド}$ などのペンゾインデンル型又はアセナフインデンル  
 型化合物、及びこれらの化合物におけるジルコニウムを  
 チタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げること  
 ができる。このうち、立体規則性向上の点から、少なく  
 とも2位が置換基であることが好ましい。

(A-2)成分:

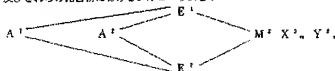
[0013] (A-2)成分は、前記一般式(II)にお  
 いて、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ のいづれ  
 の組も環を形成していないインデンル骨格を有する遷移  
 金属化合物又はそれに対応する4,5,6,7-テトラ  
 ヒドロインデンル骨格を有する遷移金属化合物である。  
 この遷移金属化合物は、ヘキスト型錯体として知られて  
 いる化合物である。この(A-2)成分の遷移金属化合物  
 物としては、BAS F型と同様にラセミ体であることが  
 好ましく、例えば、特開4-268308号公報、同  
 5-306304号公報、同6-100579号公報、  
 同8-157661号公報、同7-149815号公  
 報、同7-188318号公報、同7-258321号  
 公報などに記載されている化合物を挙げることができ  
 る。

[0014] 具体例としては、ジメチルシランジール  
 $\text{-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{ジメチルシランジール-ビス}$   
 $\text{-1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{ジメチルシランジール}$   
 $\text{-ビス-1-(2-エチル-4-フェニルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{ジメチルシランジール-ビス}$   
 $\text{-1-(2-エチル-4-(1-ナフチル)インデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{フェニルメチルシラ}$   
 $\text{ンジール-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{フェニルメチルシラ}$   
 $\text{ンジール-ビス-1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)}$   
 $\text{ル)インデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{フェニル}$   
 $\text{メチルシランジール-ビス-1-(2-エチル-4-フ}$   
 $\text{ェニルインデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{フェニ}$   
 $\text{ルメチルシランジール-ビス-1-(2-エチル-4-}$   
 $\text{(1-ナフチル)インデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリ}$

ドなどのアリール置換体、 $\text{rac-ジメチルシレン-}$   
 $\text{ビス-1-(2-メチル-4-エチルインデンル)}$  - $\text{ジ}$   
 $\text{ルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシレン-ビス}$   
 $\text{-1-(2-メチル-4-イソプロピルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシレン-}$   
 $\text{ビス-1-(2-メチル-4-第三ブチルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-フェニルメチル}$   
 $\text{シレン-ビス-1-(2-メチル-4-イソプロピル}$   
 $\text{インデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジ}$   
 $\text{メチルシレン-ビス-1-(2-エチル-4-メチル}$   
 $\text{インデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメ}$   
 $\text{チルシレン-ビス-1-(2-メチル-4-ジメチルインデ}$   
 $\text{ンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシレン-}$   
 $\text{ビス-1-(2-エチル-4-エチルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシレン-}$   
 $\text{ビス-1-(2-メチル-4-エチルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシレン-}$   
 $\text{ビス-1-(2-エチル-4-エチルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシレン-}$   
 $\text{ビス-1-(3,4,7-トリメチルインデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-1,2-エタンジール-ビス-1-(4,7-ジ}$   
 $\text{メチルインデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-1,2-エタンジール-ビス-1-(4,7-ジ}$   
 $\text{メチルインデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-1,2-ブタンジール-ビス-1-(4,7-ジメチル}$   
 $\text{インデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ などの4,7-  
 一位,2,4,7-一位又は3,4,7-一位置換体、ジメ  
 チルシランジール-ビス-1-(2-メチル-4,6-  
 ジイソプロピルインデンル) - $\text{ジルコニウムジクロリ}$   
 $\text{ド}$ ,  $\text{フェニルメチルシランジール-ビス-1-(2-メ}$   
 $\text{チル-4,6-ジイソプロピルインデンル)}$  - $\text{ジルコニウ}$   
 $\text{ムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシランジール-ビス}$   
 $\text{-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-1,2-エタ}$   
 $\text{ンジール-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソ}$   
 $\text{プロピルインデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-}$   
 $\text{ジフェニルシランジール-ビス-1-(2-メチル-4,6-}$   
 $\text{ジイソプロピルインデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジ}$   
 $\text{クロリド}$ ,  $\text{rac-フェニルメチルシランジール-ビス}$   
 $\text{-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデンル)}$  -  
 $\text{ジルコニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシラ}$   
 $\text{ンジール-ビス-1-(2,4,6-トリメチルインデ}$   
 $\text{ンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロリド}$ などの2,4,6-位  
 置換体、 $\text{rac-ジメチルシランジール-ビス-1-}$   
 $\text{(2,5,6-トリメチルインデンル)}$  - $\text{ジルコニウム}$   
 $\text{ジクロリド}$ などの2,5,6-位置換体、 $\text{rac-ジメチル}$   
 $\text{シレン-ビス-1-(2-メチル-4,5,6,7-テ}$   
 $\text{トラヒドロ-1-インデンル)}$  - $\text{ジルコニウムジクロ}$   
 $\text{リド}$ ,  $\text{rac-エチレン-ビス-1-(2-メチル-4,}$   
 $\text{5,6,7-テトラヒドロ-1-インデンル)}$  - $\text{ジルコ}$   
 $\text{ニウムジクロリド}$ ,  $\text{rac-ジメチルシレン-ビス-}$

9

(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデンル) - ジルコニウムジメチル, rac-エチレン-ビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデンル) - ジルコニウムジメチル, rac-エチレン-ビス(4, 7-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデンル) - ジルコニウムジクロリドなどの4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデンル化合物など、及びこれらの化合物におけるジルコニウムを



【0016】〔式中、M<sup>1</sup> はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、E<sup>1</sup> 及びE<sup>2</sup> はそれぞれ置換シクロペンタジエン基、インデン基、置換インデン基、ヘテロシクロペンタジエン基、置換ヘテロシクロペンタジエン基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、X<sup>1</sup> は結合性の配位子を示し、X<sup>2</sup> が複数ある場合、複数のX<sup>2</sup> は同じでも異なってもよく、他のX<sup>2</sup>、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup> 又はY<sup>1</sup> と架橋していてもよい、Y<sup>1</sup> はルイス塩基を示し、Y<sup>2</sup> が複数ある場合、複数のY<sup>2</sup> は同じでも異なってもよく、他のY<sup>2</sup>、E<sup>1</sup> 又はX<sup>2</sup> と架橋していてもよく、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Se-、-NR<sup>1</sup>-、-PR<sup>1</sup>-、-P(O)R<sup>1</sup>-、-BR<sup>1</sup>-又は-A1R<sup>1</sup>-を示し、R<sup>1</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい、qは1~5の整数で〔(M<sup>1</sup> の原子価)-2〕を示し、rは0~3の整数を示す。〕で表される遷移金属化合物(以下、二重架橋型錯体と称することがある。)である。

【0017】前記一般式(III)において、M<sup>1</sup> はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。E<sup>1</sup> 及びE<sup>2</sup> は上述のようにそれぞれ、置換シクロペンタジエン基、インデン基、置換インデン基、ヘテロシクロペンタジエン基、置換ヘテロシクロペンタジエン基、アミド基(-N<)、ホスフィド基(-P<)、炭化水素基(>C<R<、>C<)>及び珪素含有基(>SiR<、>S<R<) (但し、Rは水素または炭素数1~20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)の中から選ばれた配位子を示し、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> を介して架橋構造を形成している。また、E<sup>1</sup> 及びE<sup>2</sup> はたがいに同一

(6)

特開2000-95808

19

\* チタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。このうち、立体規則性上の点から、少なくとも4位が置換基であることが好ましく、少なくとも2, 4位が置換基であることがさらに好ましい。  
(A-3)成分: (A-3)成分は、一般式(III)  
【0015】  
【化4】

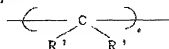
\* \* \* (III)

でも異なってもよい。このE<sup>1</sup> 及びE<sup>2</sup> としては、置換シクロペンタジエン基、インデン基及び置換インデン基が好ましい。

【0018】また、X<sup>1</sup> で示される結合性配位子の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアミド基、炭素数1~20の珪素含有基、炭素数1~20のホスフィド基、炭素数1~20のスルフィド基、炭素数1~20のアニル基などが挙げられる。このX<sup>2</sup> が複数ある場合、複数のX<sup>2</sup> は同じでも異なってもよく、他のX<sup>2</sup>、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup> 又はY<sup>1</sup> と架橋していてもよい。一方、Y<sup>2</sup> で示されるルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。このY<sup>2</sup> が複数ある場合、複数のY<sup>2</sup> は同じでも異なってもよく、他のY<sup>2</sup> やE<sup>1</sup>、E<sup>2</sup> 又はX<sup>2</sup> と架橋していてもよい。次に、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> で示される架橋基のうち、少なくとも一つは炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。このような架橋基としては、例えば一般式

【0019】

【化5】



【0020】(R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> はそれぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。eは1~4の整数を示す。)で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロロヘキシレン基、ビニリデン基(CH<sub>2</sub>=C=)などを挙げることができる。これらの中で、メチレン基、エチレン基及びイソプロピリデン基が好適である。このA<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> は、たがいに同一でも異なってもよい。こ





(3)

特開 2000-95868

13

ル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)  
 (2, 2'-メチレン) - ビス(インデニル) ジルコニ  
 ウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-  
 イソプロピリデン) - ビス(インデニル) ジルコニウ  
 ムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソ  
 プロピリデン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジク  
 ロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-メ  
 チレン) - ビス(インデニル) ジルコニウムジクロ  
 リド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン)  
 (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジ  
 エニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソ  
 プロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) (3-メ  
 チルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル)  
 ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-プロピリデン)  
 (2, 2'-プロピリデン) (3-メチルシクロペン  
 タジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウ  
 ムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-メチレ  
 ン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-  
 エチレン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロ  
 ピリデン) (2, 2'-エチレン) - ビス(3-メチルシ  
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
 (1, 1'-エチレン) (2, 2'-イソプロピリデン) - ビ  
 ス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
 ムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレ  
 ン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-  
 イソプロピリデン) - ビス(3-メチルシクロペン  
 タジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソ  
 プロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) - ビ  
 ス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
 ムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-メチレ  
 ン) - ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)  
 ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)  
 (2, 2'-イソプロピリデン) - ビス(3, 4-ジメ  
 チルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
 リド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン) - ビ  
 ス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-イ  
 ソプロピリデン) - ビス(3, 4-ジメチルシクロ  
 ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-  
 イソプロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) - ビ  
 ス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-メ  
 チレン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル)  
 ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)  
 (2, 1'-イソプロピリデン) - ビス(3-メチルシ  
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1,  
 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) - ビス(3-

(3)

14

メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
 リド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピ  
 リデン) - ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジル  
 コニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン)  
 (2, 1'-イソプロピリデン) - ビス(3-メチルシ  
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1,  
 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) - ビス(3,  
 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク  
 ロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロ  
 ピリデン) - ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジ  
 エニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレ  
 ン) (2, 1'-メチレン) - ビス(3, 4-ジメチル  
 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
 (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデ  
 ン) - ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)  
 ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピ  
 リデン) (2, 1'-イソプロピリデン) - ビス(3, 4-  
 ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
 リド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメ  
 チルシリレン) - ビス(インデニル) ジルコニウ  
 ムジクロリド  
 また及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン  
 又はハフニウムに置換したものも挙げることができる。  
 もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の  
 族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であ  
 るものもよい。  
 【0024】本発明における重合触媒においては、前記  
 (A) 成分の遷移金属化合物として、好ましくは、前記  
 (A-1) 成分(BASF型錯体)、(A-2) 成分  
 (ヘキスト型錯体) 及び (A-3) 成分(二重架橋型錯  
 体) の中から選ばれた少なくとも二種が用いられるが、  
 この場合、特に、ジルコニウム化合物と他の遷移金属化  
 合物との組み合わせが好適であり、ジルコニウム化合物  
 とハフニウム化合物の組合せがさらに好適である。  
 【0025】このような組み合わせの好適な例としては、  
 ヘキスト型ジルコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯  
 体、BASF型ジルコニウム錯体-BASF型ハフニウ  
 ム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-BASF型ハフ  
 ニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-ヘキスト  
 型ハフニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-二重  
 架橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-二  
 重架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型ジルコニウム錯  
 体-BASF型ハフニウム錯体、二重架橋型ジルコ  
 ニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体などが挙げられ  
 る。  
 【0026】(A) 成分の遷移金属化合物として、ジル  
 コニウム化合物と他の遷移金属化合物との組合せを用  
 いた場合、混合遷移金属化合物中のジルコニウム化合物  
 の含有量は、好ましくは1.0~99.9モル%、より好ま  
 しくは5.0~99.0モル%、さらに好ましくは25.0~9

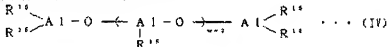
50

(9)

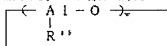
特開2000-95808

15

5.0モル％、特に好ましくは5.0～9.0モル％の範囲である。本発明における重合触媒においては、(B)成分として、(B-1)アルミニウムオキシ化合物及び(B-2)前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一本



【0028】(式中、R<sup>1a</sup>は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、wは平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。なお、各R<sup>1</sup>は同じで※



10※も異なっていてよい。)で示される錯状アルミノキサン、及び一般式(V)

【0029】

【化7】

$$\cdots (V)$$

【0030】(式中、R<sup>1a</sup>及びwは前記一般式(IV)におけるものと同じである。)で示される錯状アルミノキサンを誘導することができる。前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの溶剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定なく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応★

$$([L^2 - R^{1a}]^{+}), ([Z^2]^{-}),$$

$$([L^2]^{+}), ([Z^2]^{-}).$$

(ただし、L<sup>2</sup>はM<sup>4</sup>、R<sup>1a</sup>R<sup>1b</sup>M<sup>4</sup>R<sup>1c</sup>、C又はR<sup>1a</sup>M<sup>4</sup>である。)

【(VI)、(VII)式中、L<sup>2</sup>はルイス塩基、[Z<sup>2</sup>]<sup>-</sup>は、非配位性アニオン([Z<sup>2</sup>]<sup>-</sup>又は[Z<sup>2</sup>]<sup>-</sup>。ここで、[Z<sup>2</sup>]<sup>-</sup>は複数の基が元素に結合したアニオン。すなわち[M<sup>4</sup>G<sup>4</sup>G<sup>4</sup>...G<sup>4</sup>](ここで、M<sup>4</sup>は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。G<sup>4</sup>～G<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。G<sup>3</sup>～G<sup>3</sup>のうち2つ以上が環を形成しているもの。fは{(中心金属M<sup>4</sup>の原子価)+1}の整数を示す。)、[Z<sup>2</sup>]<sup>-</sup>は、脂解定数dの逆数の対数(pK<sub>a</sub>)が-1以下のプレ

★させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

【0031】これらのアルミニウムオキシ化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、(B-2)成分としては、前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効果的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(VI)、(VII)

$$\cdots (VI)$$

$$\cdots (VII)$$

ンステッド酸単体又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に錯塩と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位している。また、R<sup>1a</sup>は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、R<sup>1a</sup>及びR<sup>1b</sup>はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、R<sup>1c</sup>は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。R<sup>1d</sup>はテトラフェニルボルフリル、フタロンアニンなどの大環状配位子を示す。hは{[L<sup>2</sup>-R<sup>1a</sup>]、[L<sup>2</sup>]のイオン価で1～3の整数、aは1以上の整数、b={h×a}である。M<sup>4</sup>は、周期律表第13、14、15、17族元素を含むものであり、M<sup>4</sup>は、周期律表第7～12族元素を示す。)で表されるものを好適に使用することができる。

【0032】ここで、L<sup>2</sup>の具体例としては、アンモニウム、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチ

(10)

特開2000-95808

17

ルアミン、N-メチルアニン、ジフェニルアミン、N、N-ジメチルアニン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-プロモ-N、N-ジメチルアニン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

〔0033〕R<sup>1a</sup>の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができる。R<sup>1a</sup>、R<sup>1b</sup>の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。R<sup>1a</sup>の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができる。R<sup>1a</sup>の具体例としてはテトラフェニルボルファン、フタロンアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、M<sup>1</sup>の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、J、などを挙げることができる。M<sup>1</sup>の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Znなどを挙げることができる。

〔0034〕また、〔Z<sup>1</sup>〕<sup>+</sup>、すなわち〔M<sup>1</sup> G<sup>1</sup> G<sup>1</sup> ... G<sup>1</sup>〕において、M<sup>1</sup>の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、G<sup>1</sup>、G<sup>2</sup>、G<sup>3</sup>の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エノシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-tert-ブチルフェニル基、3、5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3、5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3、4、5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3、5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル遷金属などが挙げられる。

〔0035〕また、非配位性のアニオンすなわちpKaが-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びリチウム等の塩化物の共役塩基〔Z<sup>1</sup>〕<sup>-</sup>の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、ビス(トリフルオロメタンスルホ

18

ニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン(C<sup>+</sup>O<sub>4</sub>)<sup>-</sup>、トリフルオロ酢酸アニオン(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン(FSO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、クロロスルホン酸アニオン(CISO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO<sub>3</sub>/SbF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化硫素(FSO<sub>3</sub>/AsF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/SbF<sub>5</sub>)<sup>-</sup>などを挙げることができる。

〔0036〕このような(B-2)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルボホニウム、テトラキス〔B(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸

(11)

特開 2000-95808

19

フェロセニウム、テトラフェニル調剤、テトラフェニル調剤トリチル、テトラフェニル調剤テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）調剤フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）調剤（1, 1'-ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）調剤デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）調剤、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）調剤トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）調剤リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）調剤ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）調剤テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラフルオロ調剤、ヘキサフルオロ調剤、ヘキサフルオロ調剤、過塩素酸、トリフルオロ調剤、トリフルオロメタンスルホン酸などを挙げることができる。

【0037】この（B-2）成分である、該（A）成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換するイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明における重合触媒においては、この（B）成分として、（B-1）成分のみを用いてもよいし、（B-2）成分のみを用いてもよく、また、（B-1）成分と（B-2）成分とを組み合わせて用いてもよい。さらに、本発明における重合触媒は、前記の（A）成分及び（B）成分を主成分として含有するものであってよいし、また、（A）成分、（B）成分及び（C）有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

【0038】ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（VIII）
$$R^{11}, AlQ_2, \dots (VIII)$$
（式中、 $R^{11}$ は炭素数1～10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$ は1～3の整数である）で示される化合物が用いられる。前記一般式（VIII）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドライド、ジエチルアルミニウムヒドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0039】この重合触媒における（A）触媒成分と（B）触媒成分との使用割合は、（B）触媒成分として（B-1）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1～1:10<sup>\*</sup>、より好ましくは1:1:10<sup>\*</sup>の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、

20

単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また（B-2）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1～1:10<sup>\*</sup>、より好ましくは2:1～1:10<sup>\*</sup>の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、（A）触媒成分と所望により用いられる（C）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1～1:20000、より好ましくは1:5～1:20000、さらに好ましくは1:10<sup>\*</sup>～1:10000の範囲が望ましい。該（C）触媒成分を用いることにより、遷移金属あたりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は充分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

【0040】本発明においては、各触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特にモノボロジ-制御の点から無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$ 、やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、ガラスファイバーなどが挙げられる。これらの中で、特に $SiO_2$ または $Al_2O_3$ が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

30

【0041】一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $Mg(R^{12})_2X'$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 $R^{12}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 $X'$ はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 $x$ は0～2、 $y$ は0～2であり、かつ $x+y=2$ である。 $R^{12}$ 及び $X'$ はそれぞれ同一でもよく、また異なるいてもよい。また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。本発明において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～3000nm、好ましくは10～200nm、より好ましくは20～100nmである。粒径が小さいと重合体中の濃度が增大し、径が大

50

21

バーの結まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常  $1 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は通常  $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは  $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$  である。

【0042】比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（J. Am. Chem. Soc., 第60巻, 第309ページ（1983年）参照）。さらに、上記担体は、通常  $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $200 \sim 800^\circ\text{C}$  で焼成して用いることが望ましい。触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは (A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の両方を担持させるのが、モノロジマー調剤、気相重合およびプロセスへの適用性などの点から望ましい。

【0043】該担体に、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とを重合する方法、(A) 成分を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有イソ系化合物で処理したのち、不活性溶媒中で (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と混合する方法、(A) 成分と (A) 成分又は (B) 成分あるいはその両方と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有イソ系化合物とを反応させる方法、(A) 成分又は (B) 成分を担体に担持させたのち、(B) 成分又は (A) 成分と混合する方法、(A) 成分と (B) 成分との接触反応を担体と混合する方法、(A) 成分と (B) 成分との接触反応に際して、担体

を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記(4)及び(5)の反応において、(C) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【0044】このようにして得られた触媒は、いったん造粒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよく、そのまま重合に用いてもよい。また、本発明においては、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合室内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記 (C) 成分の有機アルミニウム化合物を加え、プロピレンを常圧  $\sim 20 \text{ kg}/\text{cm}^2$  加えて、 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$  で1分 $\sim$ 2時間程度で重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0045】本発明においては、前記化合物 (B-1) 成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは  $1:0.5 \sim 1:1000$ 、より好ましくは  $1:1 \sim 1:500$  とすることが望ましく、(B-2) 成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは  $1:5 \sim 1:10000$ 、より好ましくは  $1:10 \sim 1:5000$  とすることが望ましい。

(12)

特開2000-95808

22

触媒成分 (B) として二種以上を混合して用いる場合は、(B) 成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A) 成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは  $1:5 \sim 1:10000$ 、より好ましくは  $1:10 \sim 1:5000$  とすることが望ましい。

【0046】該 (B) 成分 ((B-1) 成分、(B-2) 成分) と担体との使用割合、又は (A) 成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明で用いる重合触媒の平均粒径は、通常  $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、比表面積は、通常  $20 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  である。平均粒径が  $2 \mu\text{m}$  未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200 \mu\text{m}$  を超えると重合体中の粗分が増大することがある。比表面積が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、この重合触媒において、担体  $100 \text{ g}$  中の遷移金属量は、通常  $0.5 \sim 10 \text{ g}$ 、特に  $0.1 \sim 2 \text{ g}$  であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることにある。このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有するプロピレン系重合体を得ることができる。

【0047】本発明のプロピレン系重合体は、前記重合触媒の存在下、プロピレンを単独重合またはエチレン及び炭素数4 $\sim$ 20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマー（以下、コモノマーと記す。）と共重合させて得られたものであるが、炭素数4 $\sim$ 20の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが挙げられる。プロピレン系重合体中のコモノマー含有量は0 $\sim$ 30モル%の範囲内で、射出成形性、押出し成形性、フィルム成形性等の成形性に要求される物性に応じて決定される。具体的な物性としては例えば、弾性率、衝撃強度、透明性等であり、これらの物性を要求される値とするため上記範囲でコモノマー含有量を決定する。尚、コモノマー含有量の制約は、使用するコモノマーのプロピレンに対する使用割合を変化させる方法により可能である。

【0048】本発明のプロピレン系重合体の製造方法においては、前記重合触媒の存在下、プロピレンを単独またはコモノマーと共に重合させるが、重合形式としては、図3式、連続式のいずれであってもよく、また、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法などの中から、任意の方法を採用することができる。プロピレンとコモノマーとの共重合体の構造としては、ラン

(13)

特開2000-95808

23

ダム共重合体とブロック共重合体とがあり、ランダム共重合体は、最初からプロピレンとモノマーとを反応系内に存在させて共重合させることにより得られる。一方、ブロック共重合体は、先ずプロピレンの単重合を行い、同一反応系内または、他の反応槽へ移送し、引き続きプロピレンとモノマーとの共重合を行うことにより得られるが、この場合、共重合部のプロピレン/モノマーのモル比は通常、99/1ないし40/60であり、共重合体全体での単重合部/共重合部の重量比は通常、99/1ないし50/50である。また、ブロック共重合体には、同一反応系内で、先ずプロピレンとモノマーとの共重合を行い、引き続きモノマーの使用比率を変更して共重合を行うことにより得られる、ランダムブロック共重合体も含まれる。ブロック共重合体の場合は、何れの構造であっても、モノマーの含有量が30モル%を超えない範囲で製造される。

【0049】スチレン重合又は溶液重合を実施する場合に使用する重合溶媒としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。重合条件については、重合温度は、通常-50〜200℃、好ましくは-20〜150℃、より好ましくは0〜120℃の範囲である。重合圧力は、通常0.2〜200kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは0.1〜150kg/cm<sup>2</sup> G、より好ましくは0.2〜100kg/cm<sup>2</sup> Gの範囲である。また、重合時間は、通常、10秒〜5時間、好ましくは30秒〜3時間、より好ましくは1分〜2時間の範囲である。さらに、重合触媒の使用量は、原料モノマー/前記(A)成分モル比が、好ましくは1〜10<sup>4</sup>、より好ましくは100〜10<sup>7</sup>となるように選ぶのが有利である。

$$* \log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad \dots (1)$$

の関係を満たす、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.1〜15.0デシリットル/gの範囲にあることが必要である。

【0052】 $\log MS$ が $3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ 、  
68」の値より小さい場合には、溶融加工性に劣り、本発明の目的が達せられない。溶融加工性の面から、好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.57$$

より好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.46$$

更に好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.35$$

である。なお、前記溶融力 $MS$ は、東洋精機社製キャピログラフを用い、下記の条件で測定した値である。

24

\* 【0050】生成するプロピレン系重合体の極限粘度の制御（分子量の制御）は、重合触媒の各成分の使用割合や重合触媒の使用量、重合温度、重合圧力など、前記範囲で適宜決定することにより、行うことができる。また、極限粘度の制御には、水素を添加することが常用されているが、本発明の方法においては水素を添加しないことが好ましい。水素を添加すると、成形加工性が低下することがある。本発明の方法で得られたプロピレン系重合体はアタクチック、アイソチック、シンジオチックのもののいずれのものであってもよいが、特にアイソチックのものが好ましい。このアイソチックプロピレン系重合体の場合、融点は通常80℃以上、好ましくは90℃以上、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは115〜167℃の範囲である。なお、この融点は、下記の方法により測定した値である。すなわち、示差走査型熱分析（セイコー電子工業（株）製、DSC200型）を用い、室温から10℃/分の速度で200℃まで昇温し、200℃で3分間保持したのち、10℃/分で30℃まで降溫する。30℃で5分間保持したのち、10℃/分で昇温し、その際に現れる融解ピークの温度を融点とする。このプロピレン系重合体は、メルトインデックスMIが0.005〜1000g/10分の範囲にあるものが好ましい。このMIが0.005g/10分未満では溶融流動性が不十分であり、1000g/10分を超えるとは機械物性が著しく低下し、好ましくない。溶融流動性及び機械物性のバランスなどの面から、より好ましいMIは0.01〜800g/10分の範囲であり、特に0.05〜600g/10分の範囲が好ましい。なお、このMIはASTM D1238-T6に準拠し、温度230℃、質量2.16kgの条件で測定した値である。

【0051】次に、このプロピレン系重合体は、温度230℃において測定した溶融流動力 $MS(g)$ と、テトラリン溶媒中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ （デシリットル/g）とが、式（1）

キャピラリー	直径2.095mm、長さ8.0mm、流入角90度
シリンダー径	9.0mm
シリンダー押出速度	1.0mm/分
巻き取り速度	3.14mm/分
温度	230℃

【0053】また、極限粘度 $[\eta]$ が0.1デシリットル/g未満では溶融加工性に劣るとともに、機械的強度が不十分であり、また15.0デシリットル/gを超えるとは溶融粘度が高く、溶融加工性が低下する。溶融加工性及び機械的強度のバランスなどの面から、この $[\eta]$ としては、0.4〜10.0デシリットル/gが好ましく、特に0.6〜6.0デシリットル/gの範囲が好ましい。さら

25

に、このプロピレン系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ との比 $M_w/M_n$ が、1.4～3.0の範囲にあるものが好ましい。

【0054】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

調製例1

シリカ担持メタルアルミノキサン $n$ -ヘプタン懸濁液の調製

$SiO_2$ （フジシリ社製、商品名：P-10）27.1gを200℃で2時間減圧乾燥処理し、乾燥シリカ25.9gを得た。この乾燥シリカをドライアイス/メタノール浴で-78℃に冷却したトルエン400ミリリットル中に投入し、攪拌しながら、これに1.5モル/リットルのメタルアルミノキサン $n$ -ヘプタン溶液14.5ミリリットルを1.0時間かけて滴下ロートにより滴下した。この状態で4.0時間放置したのち、-78℃から20℃まで6.0時間で昇温し、さらにこの状態で4.0時間放置した。その後、20℃から80℃まで1.0時間で昇温し、80℃で2.0時間放置することにより、シリカとメタルアルミノキサンとの反応を完了させた。

【0055】この懸濁液を60℃でろ過し、得られた固形物を60℃にて、400ミリリットルのトルエンで2回、さらに60℃にて、400ミリリットルの $n$ -ヘプタンで2回洗浄を実施した。洗浄後の固形物を60℃で4.0時間減圧乾燥処理することにより、シリカ担持メタルアルミノキサン33.69gを得た。メタルアルミノキサンの担持量は23.1重量%であった。このようにして得られたシリカ担持メタルアルミノキサン全量に、 $n$ -ヘプタンを加えて全容量を500ミリリットルとし、メタルアルミノキサン濃度0.27モル/リットルの懸濁液を調製した。

【0056】調製例2

シリカ担持メタルオセレン触媒1の調製

調製例1で得られたシリカ担持メタルアルミノキサン懸濁液7.4ミリリットル（メタルアルミノキサン2.0ミリモル）を、乾燥溶媒換算容器に採取し、 $n$ -ヘプタン20ミリリットルを加えて攪拌した。この懸濁液に、遷移金属化合物として、 $rac-(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)$ -ビス（インデン）ルハフニウムジクロリド $[rac-Et_1(Ind)_2]HfCl_2$ のトルエン溶液2.0マイクロモル及び $rac$ -ジメチルシランジルービス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデン)ルハフニウムジクロリド $[rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2]ZrCl_2$ のトルエン溶液2.0マイクロモルを添加し、室温で0.5時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、

(14)

特開2000-95808

26

固体触媒成分を沈降させ、沈降した固体触媒成分が赤色であり、溶液は無色透明であることを確認した。このようにして、シリカ担持メタルオセレン触媒1を調製した。

【0057】調製例3

シリカ担持メタルオセレン触媒2の調製

調製例2において、 $rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2ZrCl_2$ の代わりに、 $rac$ -ジメチルシランジルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデン)ルハフニウムジクロリド $[rac-Me_2Si(2-Me-PhInd)_2]ZrCl_2$ を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタルオセレン触媒2を調製した。

調製例4

シリカ担持メタルオセレン触媒3の調製

調製例2において、 $rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2ZrCl_2$ の代わりに、 $rac-(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)$ -ビス（インデン）ルハフニウムジクロリド $[rac-Et_1(Ind)_2]ZrCl_2$ を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタルオセレン触媒3を調製した。

【0058】調製例5

シリカ担持メタルオセレン触媒4の調製

調製例2において、 $rac-Et_1(Ind)_2HfCl_2$ の代わりに、 $rac$ -ジメチルシランジルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデン)ルハフニウムジクロリド $[rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2]HfCl_2$ を用い、かつ $rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2ZrCl_2$ の代わりに、 $rac$ -ジメチルシランジルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデン)ルハフニウムジクロリド $[rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2]ZrCl_2$ を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタルオセレン触媒4を調製した。

調製例6

シリカ担持メタルオセレン触媒5の調製

調製例2において、 $rac-Et_1(Ind)_2HfCl_2$ の代わりに、 $rac$ -ジメチルシランジルービス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデン)ルハフニウムジクロリド $[rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2]HfCl_2$ を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタルオセレン触媒5を調製した。

【0059】調製例7

シリカ担持メタルオセレン触媒6の調製

調製例2において、 $rac-Et_1(Ind)_2HfCl_2$ の代わりに、 $rac$ -ジメチルシランジルービス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデン)ルハフニウムジクロリド $[rac-Me_2Si(2-Me-$

(15)

特開2000-95868

27

4, 5-Benzind),  $\text{HfCl}_4$  を用い、かつ  $\text{rac-Me}_2\text{Si}[(2\text{-Me-4, 5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]$  の代わりに、 $\text{rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデン)}]$  ジルコニウムジクロリド [ $\text{rac-Me}_2\text{Si}[(2\text{-Me-4-Phind})_2\text{ZrCl}_2]$ ] を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒8を調製した。

調製例8

シリカ担持メタロセン触媒7の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、 $\text{rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデン)}]$  ジルコニウムジクロリド [ $\text{rac-Me}_2\text{Si}[(2\text{-Me-4, 5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]$ ] のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒7を調製した。

【0060】調製例9

シリカ担持メタロセン触媒8の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、 $\text{rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデン)}]$  ジルコニウムジクロリド [ $\text{rac-Me}_2\text{Si}[(2\text{-Me-4-Phind})_2\text{ZrCl}_2]$ ] のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒8を調製した。

調製例10

シリカ担持メタロセン触媒9の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、 $\text{rac-(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)}]$  ジルコニウムジクロリド [ $\text{rac-Et}[(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ ] のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒9を調製した。

【0061】調製例11

シリカ担持メタロセン触媒10の調製

調製例11で得られたシリカ担持メチルアルミノキサン懸

28

濁液をメチルアルミノキサン相当で0.8ミリモル、乾燥窒素置換容器に採取した。これに乾燥窒素雰囲気下、 $n$ -ヘプタン20ミリリットルを加えて攪拌した。この懸濁液に、遷移金属化合物として、 $\text{rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデン)}]$  ジルコニウムジクロリドを5マイクログラム及び  $\text{rac-(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)}]$  ハフニウムジクロリドを2マイクログラムのトルエン溶液を添加し、室温で30分間攪拌した。このようにして、シリカ担持メタロセン触媒10を調製した。

【0062】実施例1

攪拌装置付き1.4リットルステンレス耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、充分に減圧乾燥したのち、乾燥窒素で大気圧に戻し、室温まで降溫した。このオートクレーブに、乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素  $n$ -ヘプタン400ミリリットルと、トリイソブチルアルミニウム(トルエン溶液)0.7ミリモルを投入し、500rpmで攪拌を開始し、50℃まで5分で昇溫したのち、さらに5分間攪拌した。これに、調製例2で調製したシリカ担持メタロセン触媒1を投入し、60℃まで昇溫したのち、プロピレン7.0kg/cm<sup>2</sup>Gで連続的に供給し、2.0時間重合を実施した。反応終了後、少量のメタノールで触媒を失活し、ろ過乾燥処理してポリプロピレン40.13gを得た。このポリプロピレンについて、メルトインデックスMI、衝撃強度(α), 溶解度力MS、融点Tmを明細書本文に記載した方法に従って求め、評価した。結果を反応条件と共に第1表に示す。

【0063】実施例2～7及び比較例1～3

実施例1において、第1表に示すシリカ担持メタロセン触媒を用い、第1表に示す反応条件にてプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンの評価結果を第1表に示す。

【0064】

【表1】



(16)

特開2000-95808

29

30

第 1 表-1

		反 応 条 件				
		シリカ担持メタロセン触媒 種 類	遷移金属成分	圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	温 度 (℃)	時 間 (hr)
実 施 例	1	触媒 1	A-1-Zr A-3-Hf	7.0	60	2.0
	2	触媒 2	A-2-Zr A-3-Hf	7.0	70	1.5
	3	触媒 3	A-3-Zr A-3-Hf	7.0	50	3.0
	4	触媒 4	A-2-Zr A-2-Hf	7.0	60	2.0
	5	触媒 5	A-1-Zr A-1-Hf	7.0	60	2.0
	6	触媒 6	A-2-Zr A-1-Hf	7.0	60	1.5
	7	触媒 6	A-2-Zr A-1-Hf	7.0	70	1.5
比 較 例	1	触媒 7	A-1-Zr	7.0	60	2.0
	2	触媒 8	A-2-Zr	7.0	60	2.0
	3	触媒 9	A-3-Zr	7.0	50	3.0

【0065】(注)

A-1-Zr: fac-ジメチルシランジイル-ビス  
-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジル  
コニウムジクロリド

A-1-Hf: fac-ジメチルシランジイル-ビス  
-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフ  
ニウムジクロリド

A-2-Zr: fac-ジメチルシランジイル-ビス 30  
-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコ  
ニウムジクロリド

A-2-Hf: fac-ジメチルシランジイル-ビス  
-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニ  
ウムジクロリド

A-3-Zr: fac-(1,2'-エチレン)  
(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニ  
ウムジクロリド

A-3-Hf: fac-(1,2'-エチレン)  
(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウ 40  
ムジクロリド

【0066】

【表2】

第 1 表-2

		ポ リ プ ロ ピ レ ン			
		収 率 (%)	M1 (g/10分)	( $\eta$ ) (dl/g)	Tm (°C)
実 施 例	1	40.13	2.09	2.19	144.9
	2	182.3	0.48	2.79	149.1
	3	16.7	1.61	2.08	135.7
	4	220.8	0.77	2.65	148.3
	5	61.5	4.11	2.02	145.7
	6	68.8	0.24	3.01	148.0
	7	76.0	0.22	2.80	148.4
比 較 例	1	35.4	4.11	2.03	145.6
	2	192.8	0.30	3.24	147.6
	3	15.1	1.93	1.99	135.6

【0067】

【表3】

31

表 1 表-3

ポリプロピレン				
		MS (g)	logMS	A
実 例	1	2.8	0.447	0.390
	2	6.5	0.813	0.733
	3	4.3	0.633	0.328
比 較 例	4	5.3	0.724	0.562
	5	2.9	0.301	0.288
	6	8.0	0.903	0.837
	7	6.8	0.820	0.737
比 較 例	1	0.4	-0.398	0.288
	2	5.4	0.732	0.938
	3	0.6	-0.222	0.910

【0068】〔注〕 $A = 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ 

【0069】実施例8

攪拌装置付き1.6リットルステンレス製耐圧オートクレープを80℃に加熱し、充分に減圧乾燥したのち、乾燥速素で大気圧に戻し、室温まで降温した。このオートクレープに、乾燥窒素雰囲気下、乾燥脱酸素したn-ヘキサン400ミリリットルとトリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルを投入し、500rpmで攪拌を開始し、

(17)

特開2000-95808

32

10分間の状態を保持した。次に反応温度を55℃とし、プロピレンを3.1ノルマルリットル/分、エチレンを0.15ノルマルリットル/分の流量でオートクレープに流入させ、圧力が7.5kg/cm<sup>2</sup>Gとなるよう調整し、モノマーを流通させた。これに、調製例1で調製したシリカ担持メタロセン触媒10を全量、触媒投入ラインからオートクレープ内に導入し、共重合を開始した。重合圧力、重合温度が設定値となるよう制御しつつ、60分間重合を実施した後、モノマーの供給を停止し、未反応ガスを脱圧により除去し、メタノールに反応混合物を投入し、ろ過により、プロピレン/エチレン共重合体を回収した。乾燥後の共重合体の収量は115gであった。この共重合体の熔融粘度〔η〕は1.50dl/g、融点T<sub>m</sub>は135℃、メルトインデックスMIは9.2g/10分、熔融強度MSは1.8gであり、NMR解析で得られたエチレン含有量は1.5モル%であった。また、 $A = 3.17 \log [\eta] - 0.68$ の値は-0.122であり、logMSは0.255であった。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、熔融強度が高く、成形加工性に優れ、発泡成形、シート成形、ブロー成形などに適用でき、特に大型ブロー成形や厚肉発泡体などの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造することができる。